

(citation 2)

Japanese Patent Laid-Open Publication No. S57-36,170

Publication Date: February 26, 1982

Application No. S55-112,085 filed August 14, 1980

Inventor: Masatoshi SUGIYAMA, et al.

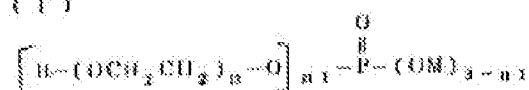
Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.

Title of the Invention: Aqueous Ink for Ink-jet Printing

(Claim 1)

An aqueous ink for ink-jet printing comprising, 0.2 to 15 parts by weight of a water-soluble dye, 1 to 50 parts by weight of a compound represented by the following general formula (I), and water

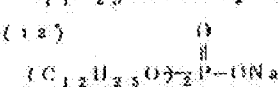
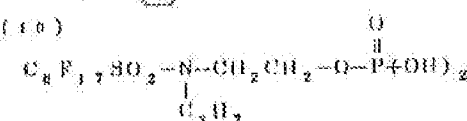
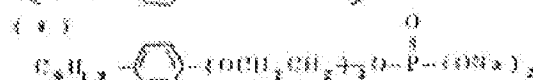
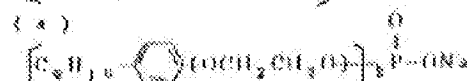
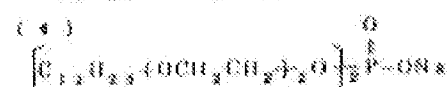
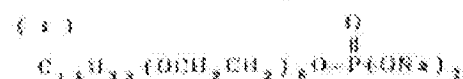
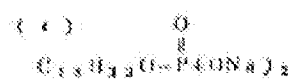
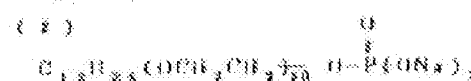
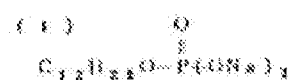
(I)



wherein R is a substituted or unsubstituted alkyl group, a substituted or unsubstituted aryl group, or an alkenyl group; n is 0 or an integer of 1 to 15; n₁ is 1 or 2; and M is a hydrogen atom, an alkaline earth metal atom, an ammonium group, or an amine group.

(Abridgement of the description)

The claimed aqueous ink is advantageous in that it does not cause clogging of nozzles of an ink-jet recording apparatus. The ink features to include a phosphate ester compound of the general formula (I), which functions as a humectant for preventing a dye from solidifying due to drying, and this enables to avoid nozzle clogging. The following 12 compounds are listed as the phosphate ester compound.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-36170

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和57年(1982)2月26日

C 09 D 11/00

1 0 1

6609-4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑰ インクジェット印刷用水性インキ

⑱ 発明者 中西一郎

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 特 願 昭55-112085

⑳ 出 願 昭55(1980)8月14日

㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

㉒ 発 明 者 杉山正敏

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

南足柄市中沼210番地

㉓ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

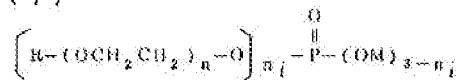
明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット印刷用水性インキ

2. 特許請求の範囲

水性性染料を、 $0.2 \sim 1.5$ 重量部、下記一般式(1)で表わされる化合物を $1 \sim 50$ 重量部、及び水を含有して成るインクジェット印刷用水性インキ。

(1)



但し R: 置換又は未置換アルキル基、置換又は未置換のアリール基、又はアルケニル基。

n : 0、又は $1 \sim 15$ の整数

n_1 : 1又は2

M: 水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基又はアミン基。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット印刷用水性インキに関するものであり、さらに詳しくはインクジェット印刷装置のノズル部の目詰りを起すことのない改良されたインクジェット印刷用水性インキに関する。さらに具体的にはインクジェット印刷装置のノズル部の目詰りを起すことがなく、かつ印字体上にインクジェット印刷されたイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの各インキの顔色効果を改良し、インクジェット印刷によつて顔色像を製造するために好適なイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの水性インキに関する。

インクジェット印刷法としては、インキを微細なノズル(通常数ミクロンから数百ミクロン)からインキ滴として噴射し、各インキ滴は電気信号により所定の静電気が付与され、高圧偏向電極により所定の静電偏向され、所定のドットマトリックスに従つて、文字や図形等を被印字体表面に形成する方法、インキを前記同様の細なノズルから高圧電極で静電的にインキ滴として引き出し、加速し、偏向電極によりインキ滴を静電偏向し、所定のド

ットマトリックスに従つて、文字や図形を被印字体表面に形成する方式。ならびに電気信号に反応してインキ滴を噴射させ、所定のドットマトリックスに従つて文字、図形および絵を被印字体表面に形成する方式が代表的なものとして知られている。

すなわち、インクジェット印刷は、基本的にはインキが微細なノズルからインキ滴として飛び出し、荷電したインキ滴が静電的に制御されるか、あるいは、微細なノズルからインキ滴が電気信号に反応して吐出し、文字や図形を被印字体表面に形成するという手順から成っている。

このようなインクジェット印刷用の水性インキは水をベースとし、親水性有機溶剤、着色用染料およびその他必要に応じて各種添加剤を加えた組成より成っており、各種物体、たとえばプラスチック、金属、紙、布等の表面に文字、図形および絵を印刷するのに使用されている。

ところで、このように用いられるインクジェット印刷用水性インキには、次のような諸特性が要

— 3 —

求される。

- (i) インキ中に含有される染料は顔料の場合可能な限りイソロー、マゼンタおよびシアンであり、望ましいスペクトル範囲で吸収し、できるだけ高吸収がないものであること。
- (ii) インクジェット印刷して得られる彩色像が十分に鮮明でにじむことがないこと。
- (iii) インキ中に含有される染料は、被印字体表面で高い彩度と濃度を示し、さらにインキとして保存されている時および、被印字体表面に印字され付着したのちも色相に変化なく、高い耐光性を有して色褪りしないものであること。
- (iv) インキ中に含有される染料は高い色彩度のインキを形成するために水への高い溶解度を有するものであること。
- (v) インキ中に含有される染料は、極端にインキの粘度を増大させないこと。
- (vi) インキ中に含有される染料は、インキとして保存または放置されている間結晶化または

— 4 —

求される。

- (i) 微細なノズルから噴射され、均一なインキ滴を得るために必要な特性
 - (a) インキの粘度が1〜100 c.p. (20°C において) であること。
 - (b) インキの表面張力が20 dyne/cm 以上であること。
 - (c) インキが均質で不整粒子を含まないこと。
- (ii) 被印字体表面上で要求される特性
 - (a) インキの乾燥性がよく、インクジェット印刷後すぐやく乾燥し、文字、図形および絵がくずれないこと。
 - (b) インクジェット印刷された文字、図形および絵に水が付着しても流れない程のインキに耐水性があること。
 - (c) インクジェット印刷時、インキの被印刷面との付着性がよいこと。
- (iii) 被印字体表面に着色像を得るために必要なインキの特性
 - (a) インキ中に含有される染料は少なくとも最

— 5 —

固化してノズルの目づまりを起させないような結晶性の低いものであること。

これらの諸特性を満たすために、特に、ノズルにおけるインキの望ましくない乾燥性を最小にするために保湿剤を含有させることは公知である。保湿剤としての化合物は米国特許第3, 725, 043号及び同第3, 846, 141号明細書に開示されているアルキレン基が炭素原子2〜6個を含有し、さらにアルキル基が炭素原子1〜6個を含有するアルキレングリコールおよびアルキレングリコールのアルキルエーテルが知られている。さらに特公開第3-6881号に開示されているホルムアルデ、ジメチルホルムアルデ等の水溶性有機溶剤および特開昭57-7820号に開示されているN-ヒドロキシアルキルホルムアルデ類がある。さらに特公開第4-16243号に開示されているN-ヒドロキシアルキル-2-ピリドンがある。

また、被印字体表面で高い彩度を示し、経時による染料の遊離の防止および色相変化の防止のため

— 6 —

めに溶解化剤を保護剤に加えてインキに添加することは公知である。溶解化剤として前記の米国特許第3,846,141号にN-メチル-2-ピロリドン、N-ピコル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2、テトラヒドロフルフリルアルコールが開示されている。

高い実用感度と印加電圧変動に耐えて均一なインキ液を形成するために、特開昭47-30407に高分子界面活性剤を使用することが開示されている。また、非イオン系界面活性剤を染料増倍化剤として使用する方法が特開昭50-143602に開示されている。

これまで公知になつたアルキレングリコール系溶剤は一般に高粘度、低蒸気圧であるため、アルキレングリコール系溶剤を含有するインクジェット印刷用水性インキは噴射を中断した後、ノズル部における乾燥固化をある程度抑制することはできるが、長時間噴射を行つたのちにノズル部噴射を中断してから再噴射を行うといふ点で苛酷な

— 7 —

特性染料の選択には制限があり、さらに金料や成膜剤に対する腐蝕性が高いため、インクジェット印刷装置に対する制限が生ずる。これらの化合物はノズル部分でのインキによる目づまり防止のためにはある程度有効であるが、満足できるものではなく、さらに被印字体表面に形成された像が十分な彩度・色濃度を有するためには不十分である。

本発明の第一の目的は、インクジェット印刷用水性インキを提供することである。

本発明の第二の目的は、インクジェット印刷装置のノズルの目づまりを起すことのない改良されたインクジェット印刷用水性カラーインキを提供することである。

本発明の第三の目的は、被印字体上において充分な彩度と色濃度を示す被印字体への染み込みがあり、経時放腐されても彩度・色濃度も変化のないイエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックのインクジェット印刷用水性カラーインキを提供することである。

— 8 —

特開昭57-36170(3)

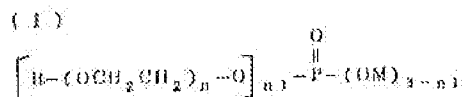
使用条件下では、ノズル内に染料あるいは染料とインキ添加物とによる固形物が析出してノズルの目詰りを引き起こし、インキの内蔵な噴射を阻害する。この場合、アルキレングリコール系溶剤の含有量を増せば、ノズル付近に残留したインキの乾燥固化はある程度改善されるが、本質的な改善とはならず、一方においてインキの粘度は増大するためノズル中をインキが充分な速度で流れることができず、その結果印字乱れが生じやすくなる。

アルキレングリコールのアルキルエーテル系溶剤は一般に表面張力が低いため、被印字体表面に付着したインキ滴は染み長く、紙、布等の被印字体では表面から裏面まで浸透したり、表面で乾いて指られる最終の像が不鮮明になる。さらにまた、水溶性染料に対する溶解力が低く、充分な発色が得られず、インキの粘度を上昇させる欠点がある。

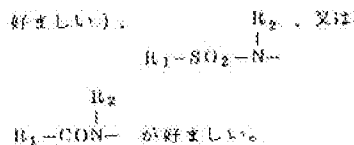
アミド系溶剤はインキ中すなわち水溶液中では若しく加水分解されてpHが低下し、従つてpH依存性が強い染料には使用できない。つまり、水

— 8 —

本発明のこれらの目的はイエロー、マゼンタ、シアン又はブラックの水溶性染料を0.2〜1.5重量部、下記一般式(1)で表わされる化合物を1〜50重量部及び水を含むして成る水性インキにより達成された。



但し R：置換又は未置換のアルキル基（炭素原子数4〜30個のものが好ましい）、
置換又は未置換のアリール基（炭素原子数6〜30個のものが好ましい）
又はアルケニル基（炭素原子数4〜30個のものが好ましい）置換基としては、アルキル基（炭素原子数1〜15個、特に6〜12個のものが好ましい）、
 R_2 、又は



— 10 —

R₁: アルキル基又はパーフルオロアルキル基(炭素原子数1〜15個、特に6〜12個のものが好ましい。)

R₂: 水素原子、又はアルキル基(炭素原子数1〜4個のものが好ましい。)

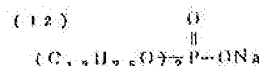
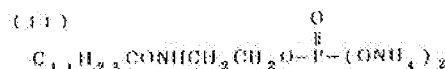
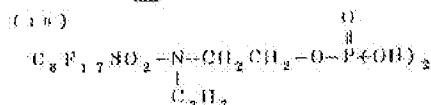
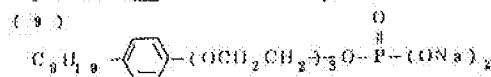
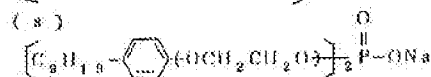
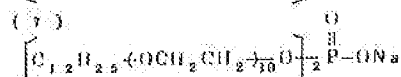
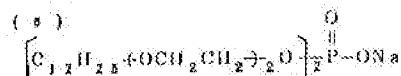
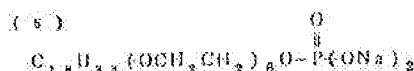
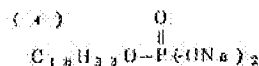
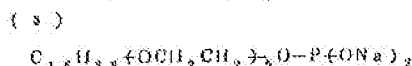
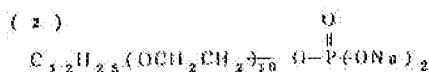
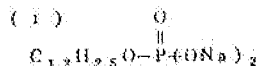
n: 0又は1〜15の整数

n₁: 1又は2

M: 水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム基又はアミン基

一般式(1)で表わされる化合物の具体例は以下の如し。

化合物例



— 11 —

— 12 —

本発明のリン酸エステル型界面活性剤は、一般にリン酸化剤として、五酸化リン、オキソ塩化リン、三塩化リンなどが用いられ、これらとアルコールとの反応により得られる。それらの合成は、米国特許第2, 005, 617号、同第2, 609, 360号、ドイツ国特許第676, 317号、小田良平、寺村一広「界面活性剤の合成と応用」P78(1957)、等に記載してある。又、本発明のリン酸エステル型界面活性剤は、市販品として容易に入手可能である。

例えば前記化合物例(1)〜(8)及び(10)はそれぞれ、日光ケミカルズ㈱からNIKKOL BLP-N、同DLP-N、同TCP-N、同TOP-O、同DOP-N、同BDP-O、同DDP-N、同DNP-N及びNIKKOL DCP-Nなる商品名で、化合物例9は第一工業製薬㈱からブライザーA217Bなる商品名で市販されている。

本発明における一般式(1)で表わされる化合物は水と任意の割合で混合しうるが、本発明における添加量としては、使用する水性染料の種類

により異なるがインキ組成物の全重量に対して1〜5%重量部であり、好適には1〜3%重量部であり、さらに好適には1〜2%重量部である。

本発明における一般式(1)で表わされる化合物は粘性が低く、かつ表面張力の変化も小さいため保湿剤および溶解剤としての添加量を減少させてもインクジェット用インキとして要する粘度を1〜5c.p. (20°C)に保持することができ、さらに40 dyne/cm以上の表面張力を保持できる。このため均一粒径のインキ滴を高速で形成するために適した液体有機溶剤である。

本発明における一般式(1)で表わされる化合物は保湿剤および溶解剤として著しい効果を示しているが、前記したアルキレンジリコール類、アルキレンジリコールのアルキルエーテル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N-ヒドロキシアルキルホルムアミド類およびN-ヒドロキシアルキル-N-ビロリドン類を添加してもそれらの効果の減少を示さない。さらに溶解剤として公知のN-メチル-N-ビロリドン、N-ビニ

— 13 —

— 14 —

従来穀またはバクテリアに起因する目づまりの
防止のために米国特許第 2,755,045 号に開示
されているジョヤン（2, 2-ジメチル-6-
-イソ-

C. I. Direct Yellow 27 (C. I. 19350)
C. I. Direct Yellow 28 (C. I. 19351)
C. I. Direct Yellow 33 (C. I. 29030)
C. I. Direct Yellow 39
C. I. Direct Yellow 35

78 (C. I. 34200)

—473—

特開第57-36170(6)

C.I. Direct Blue	80
"	86 (C.I. 74/80)
"	90
"	108 (C.I. 31300)
"	108 (C.I. 31320)
"	123 (C.I. 26705)
"	143 (C.I. 33560)
"	262
"	Black 19 (C.I. 35255)
"	34 (C.I. 30133)
"	71 (C.I. 25040)
"	74 (C.I. 34180)
"	75 (C.I. 33870)
"	112
"	117

(I) 酸性染料

C.I. Acid Yellow	17 (C.I. 78965)
"	18
"	23 (C.I. 18835)
"	39 (C.I. 18900)

- 19 -

C.I. Acid Yellow	38 (C.I. 25135)
"	49
"	52
"	61
"	72
C.I. Acid Red	1 (C.I. 18050)
"	8 (C.I. 14900)
"	32 (C.I. 17065)
"	37 (C.I. 17045)
"	42 (C.I. 17070)
"	57
"	115 (C.I. 27200)
"	119
"	131
"	133 (C.I. 17995)
"	134 (C.I. 24810)
"	134 (C.I. 24800)
"	186 (C.I. 18810)
"	249 (C.I. 18114)
"	254

- 20 -

C.I. Acid Red	254
C.I. Acid Violet	11 (C.I. 17060)
"	34 (C.I. 87710, 61500)
"	75
C.I. Acid Blue	29 (C.I. 20460)
"	126
"	177
"	178
"	183
C.I. Acid Black	1 (C.I. 20470)
"	24 (C.I. 26370)
"	24 (C.I. 27070)
"	48 (C.I. 45005)
"	52 (C.I. 15711)
"	58
"	60
"	107
"	109
"	114

- 21 -

C.I. Acid Black	131
"	135

(II) 反應性染料

C.I. Reactive Blue	2
"	24
"	15
"	18
"	21
"	25
"	Reactive Yellow 1
"	2
"	3
"	13
"	16
"	15
"	17
"	Reactive Red 2
"	6
"	11
"	23

- 22 -

C. I. Reactive Red 34

 " Reactive Violet 2

 " " " 4

 " " " 8

 " " " 9

〔N〕 塩基染料

C. I. Basic Yellow 17

 " " " 14

 " " " 21

 " " " 32

 " Basic Red 1

 " " " 2

 " " " 4

 " " " 12

 " " " 13

 " Basic Violet 2

 " " " 7

 " " " 14

 " Basic Blue 3

 " " " 9

— 23 —

性ポリマーを含有することが出来る。

本発明に用いる一般式の化合物は単独で用いられるばかりでなく、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、およびカチオン性界面活性剤と併用することもできる。また、被染物表面との相互作用を考慮して本発明のインキに置換、未置換の高級アルコール類（たとえば、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、オイルアルコールなど）を併用することができる。

本発明のインキを用いることの出来るインクジェットプリンターとしては特に制限はなく米国特許第3, 278, 030号明細書に記載されている如き電荷制御方式のもの、及び米国特許第3, 747, 120号明細書に記載されている如き圧力パルス方式のものなどいづれにも用いることが出来る。

又、本発明のインキを用いて、インクジェットプリントをするのに用いられる被印字体としては、紙、布、フィルムベースが挙げられるが、紙とし

— 24 —

特開昭57- 36170(7)

C. I. Basic Blue 24

 " " " 23

本発明のインキに用いることの出来る染料としては、この他にキレート染料及び云々他の顔色染料白法感光材料（例えばチバ、ガイキー特許ナバクローム）に用いられるアゾ染料を挙げることが出来る。

キレート染料に関しては例えば特開特許第1, 078, 544号明細書の記載を参考にすることが出来る。

顔色染料白法感光材料用アゾ染料に関しては、例えば英国特許第1, 037, 458号、同第1, 004, 457号、同第1, 077, 628号、米国特許第2, 612, 448号明細書の記載を参考にすることが出来る。

本発明のインキにはこの他に必要により、塩化ナトリウム、芒硝の如き無機物、リリチアの如きキレート剤、アルコールアミン類の如き有機溶剤、エトキシエチルセルロース、ポリステレンスルホン酸、ポリビニルアルコール等の如き溶解

— 25 —

剤は特に制限はなく、一般にインクジェットプリントに用いられている紙を用いることが出来るが、特に好ましく用いられるのは、紙の上に粘土層などを塗布して成る云々他のコート紙である。

コート紙に関しては、例えば特開昭54- 52, 114号及び同54- 54, 300号明細書の記載を参考にすることが出来る。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

実施例 1

C. I. Acid Yellow 17 3重量部

N-メチル-2-ピロリドン 10 "

化合物例(4) 1 "

トリエタノールアミン 3 "

ジヒドロ酢酸ナトリウム 0.2 "

水を加えて 合わせて100 "

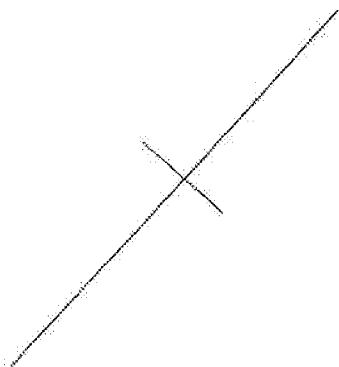
インクジェット装置のノズル目づまりの1つであるインキまたはインキ添加物の凝集の程度を観察するために、DMタイプミクロフィルター（富士写真フイルム製 0.8μ, 476）による加圧過濾を行つた。

— 26 —

さらにインクジェットプリンターのノズル先端での乾き具合を見るためにインクジェットプリンター「ジェットポイント」(シャープ製)による複製印字テストを行った。

比較例 1

実施例1において化合物例(4)に代えて、ポリオキシエチレンジビタンモノオレート(特開昭50-154602記載の化合物)を使用し、インキを調製した。



- 27 -

比較例のインキは、4°Cの冷蔵保存で過期が熟化し、印字試験で印字不可であるが、本発明の化合物を入れたインキは耐過期性、印字性とも良好であった。

実施例 2

O.I. Acid Violet 77	1.0部
化合物例(4)	5部
β-ナオシグリコール	10部
トリエタノールアミン	3部
ジヒドロ酢酸ナトリウム	0.2部
水を加えて	合わせて 100部

比較例 2

実施例2における化合物例(4)に代えて、コナレングリコール(特開昭47-30400記載の化合物)を使用し、インキを調製した。

- 28 -

	粘度 (C.P.S./25°C)	表面張力 (ダイン/cm)	pH	加工経過時間(秒)		* ジェットポイント による印字 (20日間室内放置後)
				1ヶ月放置後	複製直後 (4°C)	
実施例1 インキ	2.3	45.2	7.8	29	31	可
比較例1 インキ	3.9	38.7	7.2	40	75	不可

- 29 -

	粘度 (C.P.S./25°C)	表面張力 (ダイン/cm)	pH	加工経過時間(秒)		* ジェットポイント による印字 (20日間室内放置後)
				1ヶ月放置後	複製直後 (4°C)	
実施例2 インキ	2.2	43.3	7.9	21	26	可
比較例2 インキ	3.3	42.7	6.0	30	50	不可

- 30 -

比較例2のインキは40℃の暗所保存で耐過性
が悪化し、印字試験で印字不可であるが、本発明
の化合物を入れたインキは耐過性、印字性とも良
好であつた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 森 沢 敏 男

(ほか1名)